

BREVET D'INVENTION

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

P.V. n° 119.949

N° 1.535.980

SERVICE

Classification internationale :

C 09 b

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

Colorants permettant d'embellir les couleurs noires pour héliogravure.

Société dite : FARBWERKE HOECHST AKTIENGESellschaft VORMALS MEISTER LUCIUS & BRÜNING résidant en République Fédérale d'Allemagne.

Demandé le 5 septembre 1967, à 14^h 15^m, à Paris.Délivré par arrêté du 1^{er} juillet 1968.*(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 32 du 9 août 1968.)**(Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 5 septembre 1966, sous le n° F 50.116, au nom de la demanderesse.)*

Les couleurs pour illustrations en héliogravure (impression en creux) sont des couleurs d'impression qui sèchent par voie physique et que l'on prépare, comme on le sait, en dispersant ou en dissolvant un constituant donnant la teinte, par exemple des pigments ou des colorants solubles, dans une solution de résines appropriées dans des solvants aromatiques ou dans des hydrocarbures aliphatiques (cf. « Der Moderne Druck » [1956], p. 585-588).

Dans le cas des couleurs noires pour héliogravure la partie colorante est du noir de fumée. Selon la qualité du noir de fumée employé, les impressions obtenues ont des teintes plus ou moins brunâtres. Pour obtenir un noir neutre ou tirant sur le bleu, on ajoute généralement de 1 à 10 % de pigments bleus aux couleurs noires d'héliogravure. On utilise par exemple des phtalocyanines, le bleu de Milori, des bleus alcalins sulfonés et des colorants basiques bleus laqués avec de l'acide phosphotungstique. Ces constituants enjôleurs ont l'inconvénient de se disperser difficilement dans les couleurs d'héliogravure.

Or, la demanderesse a trouvé que les bases bleues de la série de la triphényl-rosaniline ainsi que les bases noires dérivées de l'aniline conviennent particulièrement bien pour embellir les couleurs noires destinées à l'impression en creux d'illustrations, si on attaque ces colorants bases avec des cires dures acides naturelles ou synthétiques et qu'on mette les préparations ainsi obtenues, par fusion avec des résines appropriées solubles dans les couleurs d'héliogravure, puis broyage, sous une forme dispersable dans des couleurs d'impression en creux.

Les produits résultant de l'attaque des colorants bases avec des acides gras, surtout avec de l'acide oléique, tels que ceux qu'on utilise dans l'industrie graphique pour améliorer les encres noires pour l'impression à la rotative, ne peuvent pas être uti-

lisés pour des couleurs d'impression en creux car ils traversent le papier très rapidement pendant l'impression de ces couleurs de sorte que l'impression apparaît aussi au verso. A cause de cela, il est impossible d'imprimer la feuille des deux côtés. Par contre, les produits provenant de l'attaque des colorants bases avec de la cire acide de lignite n'ont pas tendance, selon le procédé de la présente invention, à pénétrer le papier pendant l'impression.

Les colorants d'embellissement obtenus selon la présente invention se distinguent par un pouvoir colorant extrêmement grand et, ainsi, par un rendement remarquable. A cet égard, ils sont nettement supérieurs aux colorants d'embellissement utilisés jusqu'à présent. Ils ont en plus l'avantage de se disperser facilement dans des couleurs d'héliogravure pour illustrations et, d'autre part, ils n'ont pratiquement pas tendance à flocculer.

Pour attaquer les colorants bases on les chauffe avec des cires acides naturelles ou synthétiques jusqu'à ce qu'il se soit formé un mélange fondu homogène. Les quantités de cires acides nécessaires pour l'attaque doivent être telles que les colorants se dissolvent complètement dans la masse fondue. Elles dépendent surtout du colorant employé et de l'indice d'acide des cires. En général, on utilise au moins 0,7 partie en poids de cires acides par partie en poids de colorant base. On préfère les cires dont l'indice d'acide va de 100 à 140. Avec de telles cires, le rapport du colorant base à la cire est de préférence, lors de l'attaque, de 1 : 2 à 1 : 4.

Il convient d'incorporer les résines par fusion immédiatement après l'attaque (ou « dissolution ») des bases. A cet effet, on ajoute la quantité voulue de résine à la solution des bases et on chauffe ce mélange jusqu'à ce que les résines aient fondu et qu'une masse homogène se soit formée. Pour obtenir une bonne dispersabilité des solutions des bases dans les couleurs d'impression en creux, on broie

la masse fondue refroidie aussi finement que possible. Lorsque, par la suite, on incorpore les préparations ainsi obtenues dans les couleurs d'héliogravure, la partie résine est extraite par dissolution et le squelette restant, constitué par les colorants bases et la cire, s'effondre et peut être dispersé finement dans la couleur d'impression en creux.

La quantité de résines nécessaire pour faire fondre la dissolution des bases dépend essentiellement de la dureté des résines et des cires. Elle doit être au moins assez grande pour que la masse fondue obtenue puisse être broyée facilement, en raison de sa dureté, en une poudre colorée finement divisée. En général, on utilise la résine à raison d'environ 20 à 900 parties en poids pour 100 parties en poids du produit d'attaque des colorants bases.

Comme colorants bases à utiliser selon la présente invention pour la préparation des composantes d'embellissement on mentionnera par exemple les bases bleues de la série de la triphényl-rosaniline, telles que celles qui sont décrites dans le brevet allemand n° 1.098.652, ainsi que les bases noires à l'aniline, que l'on peut obtenir en faisant fondre de l'aniline et qui sont mentionnées dans le Colour Index, vol. 3 (1956) sous le n° 50.400.

Comme cires acides naturelles ou synthétiques qu'on utilise pour l'attaque (ou « dissolution ») des colorants bases, on mentionnera surtout des cires à base d'acides de Montan ou leurs mélanges avec des alcools de cires et/ou des esters de cires (voir « Laboratoriumsbuch für die Untersuchung technischer Wachs-, Harz- und Ölgemenge », de Fischer-Presting, 3^e édition [1958], p. 28, 51 et 181). On peut aussi envisager des cires synthétiques, surtout celles obtenues par copolymérisation d'hydrocarbures insaturés, en particulier de l'éthylène, avec des acides insaturés carboxyliques et/ou sulfoniques contenant moins de 6 atomes de carbone, cires qui sont mentionnées dans le brevet belge n° 611.102. On peut aussi employer des mélanges de cires acides naturelles et synthétiques.

Comme résines pour faire fondre les dissolutions de colorants bases on utilisera les résines solubles dans les couleurs d'impression d'illustration en creux. Les résines de colophane modifiées par des phénols ou métallisées par exemple avec du calcium ou du zinc sont préférées. De telles résines sont décrites par exemple dans « Lackkunstharze », de H. Wagner et H. F. Sarx, 4^e édition (1959), pages 51-54 et 236.

Les exemples qui suivent illustrent la présente invention sans aucunement en limiter la portée.

Exemple 1. — On chauffe à 95° pendant 3 heures, en agitant, 20 g d'un colorant base de la série de la triphényl-rosaniline, préparée selon le brevet allemand n° 1.098.652, exemple 4, avec 30 g de cire de lignite ayant un indice d'acide de 145, un indice de saponification de 116 et un point de

goutte de 81 °C. Ensuite, on augmente la température à 160 °C et on ajoute 50 g d'une résine de colophane modifiée avec du phénol ayant un domaine de fusion de 95-150 °C et un indice d'acide de 16. On agite doucement pendant 30 minutes, puis on laisse refroidir. La masse fondue solidifiée est cassée en gros morceaux et ensuite broyée finement dans un broyeur de laboratoire. On obtient une poudre colorante bleu foncé.

Exemple 2. — On chauffe à 100° pendant 4 heures, en agitant, 22 g d'une base noire dérivée de l'aniline C.I. 50.400 (cf. Colour Index, Vol. 3 [1956]) avec 45 g de cire de lignite ayant un indice de 130, un indice de saponification de 150 et un point de goutte de 83 °C. Ensuite, on augmente la température à 170 °C et on ajoute, pendant qu'on continue à remuer, 70 g d'une résine de colophane modifiée avec du phénol ayant un domaine de fusion de 140 à 155 °C et un indice d'acide de 70. On continue à agiter pendant une demi-heure, après quoi on laisse refroidir et on casse la masse fondue solidifiée en gros morceaux. Ces derniers sont broyés dans un broyeur de laboratoire. On obtient une poudre colorante noire.

Exemple 3. — On chauffe à 85° pendant 2 heures, tout en agitant, 3 g d'un colorant base de la série de la triphényl-rosaniline, préparé selon le brevet allemand n° 1.098.652, exemple 5, avec 20 g de cire de lignite ayant un indice d'acide de 115, un indice de saponification de 135 et un point de goutte de 78 °C. Ensuite, on augmente la température à 170 °C et on ajoute, pendant qu'on continue à remuer, 35 g d'un colophonate de zinc d'un domaine de fusion de 120-150 °C et ayant un indice d'acide inférieur à 20. Au bout d'une heure, on laisse refroidir et on casse la masse fondue solidifiée en gros morceaux. Après broyage on obtient une poudre colorante bleue.

Exemple 4. — On chauffe à 100° pendant 2 heures et demie, 15 g d'une base de la série du triphénylméthane C.I. 44.045 B (cf. Colour Index, vol. 3 [1956]) et 5 g d'un colorant base de la série de la triphényl-rosaniline, préparée selon le brevet allemand n° 1.098.652, exemple 5, avec 30 g de cire de lignite ayant un indice d'acide de 115 à 130, un indice de saponification de 135 à 155 et un point de goutte de 78 à 83 °C. On augmente ensuite la température à 150 °C et on ajoute 10 g d'une résine phénolique modifiée à la colophane et ayant un domaine de fusion de 95 à 150 °C et un indice d'acide de 16. Au bout de 20 minutes, on laisse refroidir et on casse la masse fondue obtenue. Après broyage on obtient une poudre colorante noire.

RÉSUMÉ

L'invention comprend notamment :

1° Un procédé de préparation de colorants des-

tinés à embellir les couleurs noires d'héliogravure pour illustrations, procédé selon lequel on attaque des bases bleues de la série de la triphényl-rosaniline et/ou des bases noires dérivées de l'aniline avec des cires acides naturelles ou synthétiques, on fait fondre les dissolutions obtenues avec des résines solubles dans les couleurs d'héliogravure et ensuite on broie finement.

2° Des modes d'exécution du procédé spécifié sous 1°, présentant les particularités suivantes, prises séparément ou en combinaison :

a. Le rapport des colorants bases aux cires acides est de 1 : 2 à 1 : 4;

b. Les cires acides utilisées pour attaquer les colorants bases ont un indice d'acide d'au moins 30, de préférence d'environ 100 à 140.

Société dite :

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
VORMALS MEISTER LUCIUS & BRÜNING

Par procuration :

J. CASANOVA (Cabinet ARMENGAUD jeune)

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)